

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09D 183/00 (2006.01)

C03C 25/10 (2006.01)

C04B 41/49 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610037053.6

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100572476C

[22] 申请日 2006.8.15

审查员 金 华

[21] 申请号 200610037053.6

[74] 专利代理机构 广州广信知识产权代理有限公司

[73] 专利权人 广州市白云化工实业有限公司

代理人 李玉峰

地址 510540 广东省广州市广州市白云区
太和广州民营科技园云安路 1 号

共同专利权人 中山大学

[72] 发明人 郭庆中 黄恒超 伍 青 诸 泉
欧阳喜仁

[56] 参考文献

CN1712478A 2005.12.28

JP2006 - 111782A 2006.4.27

CN1578725A 2005.2.9

CN1665895A 2005.9.7

CN1690142A 2005.11.2

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

一种氟化改性有机硅纳米涂料及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种氟化改性有机硅纳米涂料，由溶剂和活性成分组成；活性成分为氟化改性有机硅纳米粒子，其反应原料包括正硅酸酯、烷基硅烷和氟改性烷基硅烷，反应原料的体积用量为正硅酸酯：烷基硅烷：氟改性烷基硅烷 = 8 ~ 20 : 0.5 ~ 1.5 : 1。本发明还公开了上述氟化改性有机硅纳米涂料的制备方法，分为二个步骤：1. 通过采用晶种生长技术水解正硅酸酯制备二氧化硅纳米粒子；2. 使用烷基硅烷和氟改性烷基硅烷对二氧化硅纳米粒子进行表面改性而制得氟化改性有机硅纳米粒子。本发明涂料性能优异，具有良好的疏水、防尘、自清洁等功能，附着力强、使用方便环保。本发明涂料的制备方法显著降低了成本，工艺简单，有利于推广应用和规模生产。

1、一种氟化改性有机硅纳米涂料，其特征在于：由溶剂和活性成分组成；所述活性成分为氟化改性有机硅纳米粒子，其反应原料如下：

正硅酸酯，结构式为： $\text{Si}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_4$, $n=1, 2, 3, 4$;

烷基硅氧烷，结构式为： $\text{R}-\text{Si}(\text{OR}')_3$ ，或其不同结构烷基硅氧烷的混合物， R' 为甲基或乙基， R 为苯基、甲基、乙基或碳原子数大于2小于9的长链烷基；

氟改性烷基硅氧烷，结构式为： $\text{R}_f-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR}_1)_3$ ，或其不同结构氟改性烷基硅氧烷的混合物， R_1 为甲基或乙基， R_f 具有如下通式： $\text{CF}_3-\text{C}_n\text{F}_m\text{H}_{2n-m}$, $n=0\sim 12$ 的正整数， m 为整数，且 $0 < m < 2n$ ；

所述反应原料的体积用量为正硅酸酯：烷基硅氧烷：氟改性烷基硅氧烷 = 8~20 : 0.5~1.5 : 1；

活性成分氟化改性有机硅纳米粒子的制备过程分为二步：通过采用晶种生长技术水解正硅酸酯制备二氧化硅纳米粒子；然后使用烷基硅氧烷和氟改性烷基硅氧烷对二氧化硅纳米粒子进行表面改性而制得氟化改性有机硅纳米粒子。

2、一种权利要求 1 所述的氟化改性有机硅纳米涂料的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

1) 采用晶种生长技术制备二氧化硅纳米粒子：将一定体积量的溶剂置于反应器中并进行搅拌，然后加入水，其体积用量为溶剂：水 = 10~50 : 1；用水解催化剂调节反应体系的pH值，在反应温度30℃~50℃下，将正硅酸酯分二次加入到反应器中，其体积用量为溶剂：第一次正硅酸酯 = 20~40 : 1，水解1~4 h；然后再加入正硅酸酯，其体积用量为第一次正硅酸酯：第二次正硅酸酯 = 1~2.5 : 1，继续搅拌水解2~5 h，即得二氧化硅纳米粒子；

2) 二氧化硅纳米粒子的表面改性：将上述水解反应制得的二氧化硅纳米粒子体系的pH值调节为6.0~8.0；然后加入烷基硅氧烷和氟改性烷基硅氧烷，其中烷基硅氧烷的体积用量为正硅酸酯：烷基硅氧烷 = 8~20 : 0.5~1.5，氟改性烷基硅氧烷的体积用量为烷基硅氧烷：氟改性烷基硅氧烷 = 0.5~1.5 : 1，在反应温度30℃~50℃下反应2~12 h；反应完毕，调节反应体系的pH值为7.0，过滤反应产物即得氟化改性有机硅纳米涂料。

3、根据权利要求 2 所述的氟化改性有机硅纳米涂料的制备方法，其特征在于：所述溶剂为乙醇、异丙醇或其混合物。

4、根据权利要求 2 所述的氟化改性有机硅纳米涂料的制备方法，其特征在于：
所述步骤 1) 的水解催化剂为碱，选自氢氧化钠、氨水、氢氧化锂、氢氧化钾、三乙
胺、四甲基氢氧化铵或四乙基氢氧化铵；反应体系的 pH 值为 9~13.5。

5、根据权利要求 2 所述的氟化改性有机硅纳米涂料的制备方法，其特征在于：
所述步骤 1) 的水解催化剂为酸，选自盐酸、硫酸、乙酸、磷酸、三氟乙酸、三氟碘
酸或苯磺酸；反应体系的 pH 值为 0.5~4.5。

一种氟化改性有机硅纳米涂料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种用于玻璃、陶瓷等的表面处理，使其表面具有防尘、防污、自洁功能的氟化改性有机硅纳米涂料及其制备方法。

背景技术

随着全球经济的发展，建筑业和交通行业对玻璃和陶瓷制品的用量迅猛上升，如高层建筑物的玻璃幕墙、民用住宅的玻璃窗、卫生洁具、瓷砖及汽车挡风玻璃等。由于玻璃、陶瓷的表面易吸附粘尘，使玻璃、陶瓷的保洁成为令人头痛的清洁难题，不仅费时费力，而且清洁后不久又脏污如旧。因此，对玻璃、陶瓷的表面进行改性，突破传统清洗的清洁方式，使表面具有良好的自洁功能的技术具有广阔的应用空间和巨大的市场前景。该技术系模仿自然界荷叶的疏水，防尘，自清洁原理，利用纳米材料二元协同的双疏机理，以低表面张力和强劲的附着力在被保护表面形成一种独特的类似荷叶表面的分子级纳米保护膜。该膜层具有疏水和自洁功能，可以有效地防止灰尘污物粘附，延长保洁时间。目前，美国Rain*X公司、日本旭硝子公司和德国DBM公司均研制开发了该类型的憎水、防油、防污染的玻璃自洁涂料，并已在北美、欧洲、日本等地区及国家推出。它们存在的共同缺点是溶剂挥发后的薄膜仍呈液体状，长期不会固化，容易被雨水冲刷掉，因而不耐用，几个月内薄膜就消失，必须重复涂刷才出现效果。

有机硅涂料是一类广泛应用的高性能涂料，具有良好的耐高低温、耐老化、憎水、电绝缘性、难燃和无毒无腐蚀等性能，但耐溶剂、耐油等性能并不理想。用氟化烷基进行改性，可使涂料兼具有机硅涂料和氟碳树脂涂料二者优异性能。在有机硅涂料中，引进有机氟基团，在不改变有机硅涂料固有的优异性能的同时，可以进一步降低硅树脂的表面能，改善涂层的耐油、耐溶剂、耐化学药品等性能。由于氟改性烷基硅烷的价格高昂，使得氟改性有机硅领域的研究多在理论层面上，离规模化应用还存在一定差距。本发明系采用特定的工艺，制备具有优异性能的氟改性有机硅涂料，用于玻璃、陶瓷的表面改性，在基材的表面形成一层通过化学键结合、牢固黏附的固化薄膜层，克服了现有产品的缺陷，使膜层长时间具有良好的疏水、防尘、自清洁等功能。而且，在本发明的制备工艺中，价格高昂的氟改性烷基硅烷的使用量少，显著降低了成本。在低成本的前提下，制备性能优异的氟改性有机硅

涂料，解决玻璃、陶瓷表面的清洁难题，必然会拥有广阔的市场空间。

发明内容

本发明的目的是针对玻璃、陶瓷等的表面清洁和保洁难题，提供一种用于玻璃、陶瓷表面的防污、除尘、使表面具有良好的自洁功能的氟化改性有机硅纳米涂料。本发明的另一目的是提供制备这种氟化改性有机硅纳米涂料的方法。该方法工艺简单，有利于推广应用和规模生产。

本发明的目的通过以下技术方案予以实现：

本发明提供的一种氟化改性有机硅纳米涂料，由溶剂和活性成分组成；所述活性成分为氟化改性有机硅纳米粒子，其反应原料如下：

正硅酸酯，结构式为： $\text{Si}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_4$, $n=1, 2, 3, 4$;

烷基硅烷，结构式为： $\text{R}-\text{Si}(\text{OR}')_3$ ，或其不同结构烷基硅烷的混合物， R' 为甲基或乙基， R 为苯基、甲基、乙基或碳原子数大于2小于9的长链烷基；

氟改性烷基硅烷，结构式为： $\text{R}_f-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR}_1)_3$ ，或其不同结构氟改性烷基硅烷的混合物， R_1 为甲基或乙基， R_f 具有如下通式： $\text{CF}_3-\text{C}_n\text{F}_m\text{H}_{2n-m}$, $n=0\sim 12$ 的正整数， m 为整数，且 $0 < m < 2n$ ；

所述反应原料的体积用量为正硅酸酯：烷基硅烷：氟改性烷基硅烷 = 8~20 : 0.5~1.5 : 1；

活性成分氟化改性有机硅纳米粒子的制备过程分为二步：通过采用晶种生长技术水解正硅酸酯制备二氧化硅纳米粒子；然后使用烷基硅烷和氟改性烷基硅烷对二氧化硅纳米粒子进行表面改性而制得氟化改性有机硅纳米粒子。

本发明的另一目的通过以下技术方案予以实现：

本发明提供的上述氟化改性有机硅纳米涂料的制备方法，包括以下步骤：

1) 采用晶种生长技术制备二氧化硅纳米粒子：将一定体积量的溶剂置于反应器中并进行搅拌，然后加入水，其体积用量为溶剂：水 = 10~50 : 1；用水解催化剂调节反应体系的pH值，在反应温度30℃~50℃下，将正硅酸酯分二次加入到反应器中，其体积用量为溶剂：第一次正硅酸酯 = 20~40 : 1，水解1~4 h；然后再加入正硅酸酯，其体积用量为第一次正硅酸酯：第二次正硅酸酯 = 1~2.5 : 1，继续搅拌水解2~5 h，即得二氧化硅纳米粒子；

2) 二氧化硅纳米粒子的表面改性：将上述水解反应制得的二氧化硅纳米粒子体系的pH值调节为6.0~8.0；然后加入烷基硅烷和氟改性烷基硅烷，其中烷基硅烷的

体积用量为正硅酸酯：烷基硅烷=8~20：0.5~1.5，氟改性烷基硅烷的体积用量为烷基硅烷：氟改性烷基硅烷=0.5~1.5：1，在反应温度30℃~50℃下反应2~12 h；反应完毕，调节反应体系的pH值为7.0，过滤反应产物即得氟化改性有机硅纳米涂料。

本发明所述溶剂为对环境友好的乙醇、低毒性的异丙醇或其混合物。本发明所述步骤1)的水解催化剂可以为碱，包括氢氧化钠、氨水、氢氧化锂、氢氧化钾、三乙胺、四甲基氢氧化铵或四乙基氢氧化铵，采用碱性水解催化剂时反应体系的pH值为9~12.5。此外，所述步骤1)的水解催化剂也可以为酸，包括盐酸、硫酸、乙酸、磷酸、三氟乙酸、三氟磺酸或苯磺酸，采用酸性水解催化剂时反应体系的pH值为0.5~4.5。

本发明提供的氟改性有机硅纳米涂料为无色透明或带淡蓝色的中性乙醇或异丙醇溶液。具有良好的稳定性，室温下放置6个月，不分层，无明显沉淀；活性组分为纳米尺寸的氟改性有机硅纳米粒子，具有良好成膜能力；固化后的涂层表面具有优异的“水珠荷叶效应”，水与涂层的接触角大于100°；形成的纳米涂层不影响玻璃的透明度与基材的外观，具有良好的耐高低温、耐老化、憎水、耐溶剂、耐油、防污和无毒无腐蚀等性能。

本发明制备的有机硅氟涂料，制备过程分二步进行，先合成纳米二氧化硅粒子，再对其表面用功能材料进行改性。该制备工艺具有如下特点：1) 以便宜的原料出发制备结构材料，减少价格昂贵的功能材料氟改性烷基硅烷的用量。本制备方法，在不影响发挥其功能的同时，可以显著降低昂贵的功能材料的用量，降低成本；与传统的溶胶-凝胶法相比，在不影响功能的前提下，以涂料成膜的表面与水的接触角来衡量疏水效果，本制备方法所用的功能材料的量只需传统的溶胶-凝胶法用量的1/6，即可达到同等效果，显著降低了成本，实现了高性能与低成本的结合，具有良好的性价比；2) 纳米粒子表面的氟原子和溶剂形成氢键，对体系起稳定作用，这就避免了传统的溶胶-凝胶法由于反应条件的细微变化而引起涂料质量的不稳定。本发明制备的涂料，其储存期超过6个月。6个月后，体系仍然稳定，外观无变化。

与现有该类材料相比较，本发明提供的涂料具有如下优势：

一、涂层与玻璃表面化学键结合，附着力强：本发明制备的涂料的活性组分含有大量的硅羟基或硅氧烷基团，使用后，纳米粒子彼此交联反应，形成纳米薄膜的同时，可以与玻璃表面的硅羟基发生脱水反应，与表面通过化学键结合，附着力强，耐擦洗或雨水的冲洗，可以长时间发挥其疏水、自洁功能。

二、优异的化学性能、低的表面能和良好的耐污性：本发明制备的涂料，除了具备有机硅涂料的耐高低温、憎水等优异性能之外，氟化烷基的引入，还具备了氟碳树脂涂料所具有的耐溶剂、高的化学稳定性等性能。含氟的烷基基团具有低的表面能，会自发地排在外表面，使基材表面具有低的表面能，污染物难以黏附在表面，因此具有良好的耐污性。使用后，基材表面光滑如玉并具有类似荷叶表面的水珠效果，在雨水或水的冲洗下，带走污染物，表面易于清洁，能有效延长保洁时间，具有良好的自洁性。

三、涂层无色透明、良好的耐紫外老化性能：涂料使用后，固化的涂层为无色透明薄膜，不影响基材的外观；对 300-900 nm 的光线无吸收，故不影响玻璃的透明度，而且具有良好的耐紫外老化性能，可以长时间发挥其功能。

四、使用方便，环境友好：施工简单，挥发物主要为乙醇或异丙醇，对环境友好。

具体实施方式

下面给出实施例对本发明进行具体描述，有必要在此指出的是以下实施例只用于对本发明进行进一步说明，不能理解为对本发明保护范围的限制，该领域的技术熟练人员根据上述发明内容对本发明做出的一些非本质的改进和调整仍属于本发明的保护范围。由于所用主要原料皆为液体，为了便于说明，下述所有份数为体积份。

实施例一：

本实施例氟化改性有机硅纳米涂料的制备方法，包括以下二个步骤：

1) 采用晶种生长技术制备二氧化硅纳米粒子。

将 100 份乙醇作为溶剂置于反应器中并进行搅拌，加入 4 份水。然后加入浓氨水调节该体系的 pH 值为 10。在反应温度 40℃，将 3 份正硅酸乙酯加入到反应器中，水解反应 3h。然后再加入 2.5 份正硅酸乙酯，继续搅拌水解 3 h，即得二氧化硅纳米粒子。

2) 二氧化硅纳米粒子的表面改性。

用稀盐酸将上述二氧化硅反应体系的 pH 值调节为 8.0，加入 0.4 份甲基三乙氧基硅烷和 0.35 份十三氟辛基三甲氧基硅烷，在 36℃下继续反应 4 h，得浅蓝色溶液。用稀盐酸调节反应体系的 pH 值为 7.0，过滤反应产物即得氟化改性有机硅纳米涂料。

本实施例制得的涂料，其纳米粒子粒径为 37 nm。用于玻璃表面的处理，涂层表面与水的接触角为 103.5°，表干时间为 5 min，涂层达到最优性能的时间为 24 h。

用于陶瓷表面的处理，涂层表面与水的接触角为 114°，表干时间为 15 min，涂层达到最优性能的时间为 24 h。

实施例二：

本实施例氟化改性有机硅纳米涂料的制备方法，包括以下二个步骤：

1) 采用晶种生长技术制备二氧化硅纳米粒子。

将 100 份乙醇作为溶剂置于反应器中并进行搅拌，加入 3 份水，然后加入四甲基氢氧化铵调节该体系的 pH 值为 11.5。在反应温度 38℃ 下，将 3 份正硅酸乙酯加入到反应器中，搅拌反应 2.5 h。然后再加入 2 份正硅酸乙酯，继续搅拌水解 2 h，即得二氧化硅纳米粒子。

2) 二氧化硅纳米粒子的表面改性。

用稀盐酸将上述二氧化硅反应体系的 pH 值调节为 8.0，加入 0.4 份甲基三甲氧基硅烷和 0.5 份三氟丙基三甲氧基硅烷，在反应温度 40℃ 下继续搅拌 6 h，得浅蓝色溶液。用稀盐酸调节反应体系的 pH 值为 7.0，过滤反应产物即得氟化改性有机硅纳米涂料。

本实施例制得的涂料，其纳米粒子粒径为 79 nm，用于玻璃表面的处理，涂层表面与水的接触角为 103°，表干时间为 5 min，涂层达到最优性能的时间为 24 h。用于陶瓷表面的处理，涂层表面与水的接触角为 113°，表干时间为 15 min，涂层达到最优性能的时间为 24 h。

实施例三：

本实施例氟化改性有机硅纳米涂料的制备方法，包括以下二个步骤：

1) 采用晶种生长技术制备二氧化硅纳米粒子。

将 100 份乙醇作为溶剂置于反应器中并进行搅拌，加入 5 份水，用稀盐酸调节该体系的 pH 值为 2.5。在反应温度 45℃ 下，首先将 3.5 份正硅酸乙酯加入到反应器中，并搅拌反应 2.5 h。然后再加入 2 份正硅酸乙酯，继续搅拌水解 3 h，即得二氧化硅纳米粒子。

2) 二氧化硅纳米粒子的表面改性。

用六甲基二硅氮烷将上述二氧化硅反应体系的 pH 值调节为 6.0，加入 0.5 份甲基三乙氧基硅烷和 0.5 份九氟己基三甲氧基硅烷。在 48℃ 下继续搅拌反应 12 h，得

无色透明溶液。用六甲基二硅氮烷调节反应体系的 pH 值调为 7.0，过滤反应产物即得氟改性有机硅纳米涂料。

本实施例制得的涂料用于玻璃表面的处理，涂层表面与水的接触角为 102.5°，表干时间为 5 min，达到最优性能的时间为 24 h。用于陶瓷表面的处理，涂层表面与水的接触角为 112.5°，表干时间为 15 min，涂层达到最优性能的时间为 24 h。

实施例四：

本实施例与实施例二不同之处在于：在步骤 1)中使用的溶剂为异丙醇和乙醇各 50 份。在步骤 2)中使用的氟改性烷基硅烷为十三氟辛基三乙氧基硅烷。

本实施例制得的涂料用于玻璃表面的处理，涂层表面与水的接触角为 104.5°，表干时间为 5 min，涂层达到最优性能的时间为 24 h。用于陶瓷表面的处理，涂层表面与水的接触角为 113.5°，表干时间为 15 min，涂层达到最优性能的时间为 24 h。

实施例五：

本实施例与实施例二不同之处在于：在步骤 1)中使用的正硅酸酯为正硅酸丁酯，反应温度为 48℃。在步骤 2)中使用的烷基硅烷为丁基三甲氧基硅烷，氟改性烷基硅烷为九氟己基三甲氧基硅烷。

本实施例制得的涂料用于玻璃表面的处理，涂层表面与水的接触角为 103°，表干时间为 5 min，涂层达到最优性能的时间为 24 h。用于陶瓷表面的处理，涂层表面与水的接触角为 113°，表干时间为 15 min，涂层达到最优性能的时间为 24 h。

实施例六：

本实施例与实施例二不同之处在于：在步骤 1)中使用的正硅酸酯为正硅酸甲酯，反应温度为 35℃。在步骤 2)中使用的烷基硅烷为丙基三甲氧基硅烷，氟改性烷基硅烷为十三氟辛基三甲氧基硅烷。

本实施例制得的涂料用于玻璃表面的处理，涂层表面与水的接触角为 103°，表干时间为 5 min，涂层达到最优性能的时间为 24 h。用于陶瓷表面的处理，涂层表面与水的接触角为 114.5°，表干时间为 15 min，涂层达到最优性能的时间为 24 h。

实施例七：

本实施例与实施例二不同之处在于：在步骤 1)中使用的正硅酸酯的量依次为 5 份和 2 份。在步骤 2)中使用的烷基硅烷为丁基三甲氧基硅烷，氟改性烷基硅烷为十三氟辛基三甲氧基硅烷。

本实施例制得的涂料用于玻璃表面的处理，涂层表面与水的接触角为 102°，表干时间为 5 min，涂层达到最优性能的时间为 24 h。用于陶瓷表面的处理，涂层表面与水的接触角为 111.5°，表干时间为 15 min，涂层达到最优性能的时间为 24 h。

实施例八：

本实施例与实施例二不同之处在于：在步骤 1)中使用的正硅酸酯的量依次为 2.5 份和 2.5 份。在步骤 2)中使用的烷基硅烷为乙基三乙氧基硅烷，氟改性烷基硅烷为十三氟辛基三甲氧基硅烷。

本实施例制得的涂料用于玻璃表面的处理，涂层表面与水的接触角为 104°，表干时间为 5 min，涂层达到最优性能的时间为 24 h。用于陶瓷表面的处理，涂层表面与水的接触角为 114°，表干时间为 15 min，涂层达到最优性能的时间为 24 h。

实施例九：

本实施例与实施例三不同之处在于：在步骤 1)使用的溶剂为 70 份异丙醇和 30 份乙醇的混合物，水解催化剂为三氟乙酸，并调节反应体系的 pH 值为 3。在步骤 2)中使用的氟改性烷基硅烷为十三氟辛基三乙氧基硅烷。

本实施例制得的涂料用于玻璃表面的处理，涂层表面与水的接触角为 103.5°，表干时间为 5 min，达到最优性能的干燥时间为 24 h。用于陶瓷表面的处理，涂层表面与水的接触角为 113.5°，表干时间为 15 min，涂层达到最优性能的时间为 24 h。

实施例十：

本实施例与实施例三不同之处在于：在步骤 1)使用水解催化剂为三氟磺酸，并调节反应体系的 pH 值为 1.0。在步骤 2)中使用的氟改性烷基硅烷为十三氟辛基三乙氧基硅烷。

本实施例制得的涂料用于玻璃表面的处理，涂层表面与水的接触角为 102.5°，表干时间为 5 min，达到最优性能的干燥时间为 24 h。用于陶瓷表面的处理，涂层表面与水的接触角为 113°，表干时间为 15 min，涂层达到最优性能的时间为 24 h。

实施例十一：

本实施例与实施例三不同之处在于：在步骤 1)使用的溶剂为 40 份异丙醇和 60 份乙醇的混合物，水解催化剂为乙酸，并调节反应体系的 pH 值为 3.5。在步骤 2) 中使用的烷基硅烷为丙基三乙氧基硅烷，氟改性烷基硅烷为十三氟辛基三乙氧基硅烷。

本实施例制得的涂料用于玻璃表面的处理，涂层表面与水的接触角为 103.5°，表干时间为 5 min，达到最优性能的干燥时间为 24 h。用于陶瓷表面的处理，涂层表面与水的接触角为 112.5°，表干时间为 15 min，涂层达到最优性能的时间为 24 h。

实施例十二：

本实施例氟化改性有机硅纳米涂料的制备方法，包括以下二个步骤：

1) 采用晶种生长技术制备二氧化硅纳米粒子。

将 100 份异丙醇作为溶剂置于反应器中并进行搅拌，加入 2 份水，然后加入四乙基氢氧化铵调节该体系的 pH 值为 12.5。在反应温度 35℃下，将 3 份正硅酸丁酯加入到反应器中，水解反应 3.5 h。然后再加入 2 份正硅酸乙酯，继续搅拌水解 2 h，即得二氧化硅纳米粒子。

2) 二氧化硅纳米粒子的表面改性。

用稀盐酸将上述二氧化硅反应体系的 pH 值调节为 8.0，加入 0.45 份丙基三乙氧基硅烷、0.2 份三氟丙基三甲氧基硅烷和 0.3 份十三氟辛基三乙氧基硅烷，在反应温度 40℃下反应 2 h，得浅蓝色溶液。用稀盐酸调节反应体系的 pH 值为 7.0，过滤反应产物即得氟化改性有机硅纳米涂料。

本实施例制得的涂料，用于玻璃表面的处理，涂层表面与水的接触角为 103°，表干时间为 5 min，涂层达到最优性能的时间为 24 h。用于陶瓷表面的处理，涂层表面与水的接触角为 114°，表干时间为 15 min，涂层达到最优性能的时间为 24 h。

实施例十三：

本实施例与实施例九不同之处在于：在步骤 1)使用的溶剂为 70 份异丙醇和 30 份乙醇的混合物，加入 10 份水，水解催化剂为氢氧化钠，并调节反应体系的 pH 值为 12。

本实施例制得的涂料用于玻璃表面的处理，涂层表面与水的接触角为 101.5°，

表干时间为 5 min，达到最优性能的干燥时间为 24 h。用于陶瓷表面的处理，涂层表面与水的接触角为 109.5°，表干时间为 15 min，涂层达到最优性能的时间为 24 h。

实施例十四：

本实施例氟化改性有机硅纳米涂料的制备方法，包括以下二个步骤：

1) 采用晶种生长技术制备二氧化硅纳米粒子。

将 100 份乙醇作为溶剂置于反应器中并进行搅拌，加入 3 份水，然后加入四甲基氢氧化铵调节该体系的 pH 值为 12。在反应温度 38℃下，将 3 份正硅酸乙酯加入到反应器中，搅拌反应 1.5 h。然后再加入 2 份正硅酸乙酯，继续搅拌水解 4.5 h，即得二氧化硅纳米粒子。

2) 二氧化硅纳米粒子的表面改性。

用稀盐酸将上述二氧化硅反应体系的 pH 值调节为 8.0，加入 0.2 份甲基三甲氧基硅烷和 0.4 份三氟丙基三甲氧基硅烷，在反应温度 30℃下继续搅拌 10 h，得浅蓝色溶液。用稀盐酸调节反应体系的 pH 值为 7.0，过滤反应产物即得氟化改性有机硅纳米涂料。

本实施例制得的涂料，用于玻璃表面的处理，涂层表面与水的接触角为 103°，表干时间为 5 min，涂层达到最优性能的时间为 24 h。用于陶瓷表面的处理，涂层表面与水的接触角为 113.5°，表干时间为 15 min，涂层达到最优性能的时间为 24 h。